Best Available Copy

G. 63-95447, Apr. 26, 1988, SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL HAVING IMPROVED <u>LIGHTFASTNESS</u> OF <u>DYE</u> IMAGE; SHUTCHI SUGITA, at al., GO3C 7*38, GO3C 7*26

03-95447

L3: 6 of 14

ABOTRACT:

PURPOSE: To improve lightfastness of magenta dye image, without generating auxiliary absorption due to a formed magenta dye by incorporating at least one of a specific magenta coupler and at least one of a specific compd. to the titled material.

CONSTITUTION: The titled material comprises at least one of the magenta coupler shown by formula I and at least one of the compd. shown by formula II. In formula I, I is a nonmetal atomic group necessary for forming a ditrogen contg. heterocyclic ring, X is hydrogen atom or a group capable of releasing by reacting with an oxidant of a color developing agent, R is hydrogen atom or a substituent. In formula II, R.sub.1 is alkyl, cycloalkyl or alkenyl group, etc., R.sub.2 is a group capable of substituting to a benzene ring, R.sub.3 is halogen atom, alkyl or alkenyl group, etc., (m) is an integer of O.approx.3. A is a nonmetal atomic group necessary for forming

63-95447

L3: 6 of 14

a 5-approx.3 membered ring together with mitrogen atom, X is -0- or -S- atom. Thus, the lightfastness of the magenta dye image is improved.

母公開特許公報(A)

昭63-95447

@Int_Cl.4

識別記号

庁内整理番号

母公開 昭和63年(1988)4月26日

G 03 C 7/38

7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全20頁)

公発明の名称 色

色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

①特 顋 昭61-241744

会出 瞬 昭61(1986)10月11日

母 明 者 杉 æ \$ -切発 明 者 吉 本 其型 分発明 者 島田 沿 子 子 加発 明 者 金 # 分発明 者 Ш 盐 砂出 魔 人 コニカ株式会社 20代 理 人 弁理士 市之瀬 宮夫

東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

明 編 🖺

1. 発明の名称

色素重量の光度率性が改良されたハロゲン化 観写真感光材料

2. 特許請求の範囲

下記一般式【M-I】で表わされるマゼンタカプラーの少なくとも1つおよび下記一般式【I】で表わされる化合物の少なくとも1つを含有することを特徴とするハロゲン化盤写真感光材料。

- R I [M - I]

「式中、乙は含葉素被素理を形成するに必要な 非金属原子群を表わし、薬乙により形成される環 は電換蓋を有してもよい。

X は水景原子または発色現像主葉の酸化体との 反応により観影しうる蓄を表わす。

またRは水素原子または膣換基を表わす。)

一段式[I]

「ストール」と、アルナルが、ストールを表し、、ステールを表し、、ステールを表し、、ステールを表し、、ステールを表し、、ステールを表し、、ステールを表し、、ステールを表し、、ステールを表し、、ステールを表し、、ステールを表し、、ステールを表し、、ステールを表し、ステールを表し、ステールを表し、ステールを表し、ステールを表し、ステールを表し、ステールが、ステールが、ステールを表し、ステールが、ステールが、ステールが、ステールが、ステールが、ステールが、ステールが、ステールが、ステーのでは、ステーのである。、ステーのでは、ステーのでは、ステーのでは、ステーのでは、ステーのでは、ステーのでは、ステーのでは、ステーのでは、ステーのである。ステーのでは、ステーの

R₊

ţ

たは一Nーを表わす。R 4 はR 3 と周載である。 ® が 2 以上のとき、R 2 は同一であっても異なっ ていてもよく、R 2 周窓で度を形成してもよい。 ® が 1 以上のときR 1 は開接するR 2 と理を形成 してもよい。 1

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は形成される色素画像が熱や光に対して安定で、しかもステインの変性が防止されたハロゲン化機写真感光材料に関する。

[発明の實験]

ハロゲン化機写真感光材料より巻られる色素器 他は、長時間光に唱されても、高温、高温下に促 存されても複雑色しないことが望まれ、また、ハ ロゲン化機写真感光材料の未発色部が光や趣動で 黄変(以下、Y - ステインと称する)しないもの が望まれている。

マゼンタ色素面像形成用のカアラーとしては例 えばピラゾロン、ピラゾロペンズイミダゾール、 ピラゾロトリアゾールまたはインダゾロン系カア

点を有している。

上記マゼンタカプラーの430mm 付近の間吸収を 減少させるための別の手段として、英国特許 1,0 47,612号に記載されているピラゾロベンズイミダ ゾール型、米国特許 3.770,447号に記載のインダ ゾロン類、また周 3,725,067号、英国特許 1,252 .418号、周 1.334.515号に記載の1H~ピラゾロ 〔5.1-c〕-1.2.4-トリアソール型カ プラー、特角昭 59-171956号、リサーチ・ディス クロージャーN 0.24,531に記載の1H-ピラソロ [1 , 5 - b] - 1 , 2 , 4 - トリアゾール型カ プラー、リサーチディスクロージャーNo.24,626 に記載の1H-ピラゾロ【1.5-c】-1.2. 3 - トリアゾール型カプラー、特関収 59-162548 号、リサーチ・ディスクロージャーNo.24,531に 記載の1H-イミダソ【1.2-b】-ピラソー ル型カプラー、特質昭60-43859号、リサーチ・デ ィスクロージャーN 0.24,230記載の1H-ピラソ 口〔1.5-~〕ピラゾール型カプラー、特関組 80-33552号、リサーチ・ディスクロージャー

ラーが知られている。

しかしながら、マゼンタカアラーの場合、未発 色部の個粒によるY-ステイン、色素画像部の光 による磁色がイエローカアラーやシアンカプラー に比べて極めて大きくしばしば問題となっている。

マゼンタ色素を形成するために広く使用されているカプラーは、1.2ーピラソロー5ーオン環である。この1.2ーピラソロー5ーオン環のマゼンタカプラーから形成される色素は550nm 付近の主吸収外に、430nm 付近の部吸収を有していることが大きな問題であり、これを解決するために用々の研究がなされてまた。

例えば米国特許 2,343,703号、英国特許第 1,0 59,994号等に記載されている1。2 - ピラゾロー 5 - オン類の3位にアニリノ基を有するマゼンタ カプラーは上記録吸収が小さく、特にプリント用 カラー画像を得るために有用である。

しかし、上記マゼンタカアラーは、画像保存性、特に光に対する色素画像の整牢性が著しく劣っており、未見色節のYin スティンが大きいという欠

N 0.24,220記載の1H-ピラゾロ[1.5-d} テトラゾール型カプラー等のマゼンタカプラーが 提案されている。これらの内、1H-ピラソロ [5.1-c]-1.2.4-トリアゾール型カ プラー、1 H - ピラソロ [1 . 5 - b] - 1 . 2 . 4-トリアゾール型カプラー、1H-ピラソロ [1 . 5 - c] - 1 . 2 . 3 - トリアソール型カ プラー、1H-イミダソ〔1.2-b〕ピラソー ル型カプラー、1H-ピラゾロ〔1.5-d〕ピ ラゾール型カプラーおよび1H-ピラゾロ(1. 5-4 】テトラソール型カプラーから形成される 色素は、430mm 付近の欝吸収が前記の3位にアニ リノ基を有する1、2~ピラゾロー5~オン理が ら形成される色素に比べて着しく小さく色再現上 好ましく、さらに、光、熱、湿度に対する未発色 夢のY-スティンの発生も極めて小さく好ましい 利点を有するものである。

しかしながら、これらのカアラーから形成されるアゾメチン色素の光に対する重率性は著しく低く、その上、前記色素は光により変色しまく、特

にプリント系ハロゲン化器カラー写真理光材料の 性度を著しく要なうものである。

また、特別記 59-125732号には、1 H - ピラゾロ (5 , 1 - c) - 1 . 2 , 4 - トリアゾール型マセンタカプラーに、フェノール系化合物で共和になった。フェニルエーテル系化合物を併用することにより、1 H - ピラゾロ (5 , 1 - c) - 1 . 2 . 4 - トリアゾール型マセンタカプラーから得られるマセンタ色素画像の光に対する理学性を改良する技術が提案されている。しかし上記技術においても、前記マセンタ色素画像の光に対する理色を防止するには未だ十分とはほとんど不可能であることが認められた。

また、特殊昭 61-72246号には、ピラゾロアゾール型マセンタカプラーに、アミン系化合物を併用することにより、ピラゾロアゾール型マゼンタカプラーより得られるマゼンタ色素調像の光に対する磁色を防止すると同時に、光に対する変色を防止する技術が示されている。

一般式[M-I]

式中、乙は含度素複素理を形成するに必要な非 金属原子群を表わし、鉄乙により形成される環は 最換益を有してもよい。

Xは水素原子または発色養養主義の酸化体との 反応により質問しうる基を表わす。

また尺は水素菓子または置換器を表わす。 一般式【I】

式中、RIはアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素運搬、アシル基、有機災化水素器、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わし、R2はペンゼン理に

上記技術においては、確かにマゼンタ色景画像の光に対する交色を防止する効果は著しいものがあるが、光に対する雑色を防止する効果は未だ不十分であり、より一層の改良が望まれている。

[発明の目的]

本発明の第1の目的は、形成されるマゼンタ色素の開吸収がなく、マゼンタ色素画像の光に対する要単性が著しく改良されたハロゲン化銀写真型光材料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、光、最終に対して未発 色部のYーステインの発生が防止されたハロゲン 化銀写真感光材料を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明の上記目的は、ハロゲン化銀写真感光材料に下記一般式【M-I】で表わされるマゼンタカプラーの少なくとも1つおよび下記一般式【I】で表わされる化合物の少なくとも1つを含有せしめることによって達成される。

以下杂白

置換可能な基を表わし、Rs はハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリールが大力を、アルキルチオを、アルキルチオを、アルカルボニルが、アルカルボニルが、アルカルボニルが、アルカルボニルが、アルカルボニルが、アルカルボニルが、アルカルボニルが、アルカルボニルが、アルカルボニルが、アルカルボニルが、アルカルボークでは、シアノが、またな表のでは、シアノを表しまり、Bであるのでは、アルカルが、アはないでは、アルカルが、アルカルボークでは、アルカルボークでは、アルカルボークでは、アルカルボークでは、アルカルボークでは、アルカルボークを表しました。Bには、Rt には、Rt には、Rt

たは一Nーを表わす。R・はR3と同様である。 ミが2以上のとき、R2は同一であっても元なっ ていてもよく、R2周志で聞を形成してもよい。 ミが1以上のときR1は開後するR2と聞を形成 してもよい。

以下最白

[発明の具体的研究]

「本発明に係る背配一丝式 [以一 []

一姓式 [X-1]

で表わされるマゼンタカプラーに於いて、 乙仕会 建業技業現を形成するに必要な非会 裏原子群を表 わし、該乙により形成される現は更換益を有して もよい。

X は水気原子又は発色現像主義の酸化体との反応により機能しうる事を重めす。

又Rは水景原子又は電機器を表わす。

Rの表わす世換者としては特に制限はないが、 代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、ア シルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、ア リールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各 者が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシ クロアルケニル、アルキニル、ヘテロ環、スルホ ニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カル パモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、

で乗りされるアルキル番、アリール番が挙げられる。

Rで表わされるアルケニル書としては、反景散 2~32のもの、シクロアルキル書としては反常 改3~12、特に5~7のものが好ましく、アバ ケニル器は直接でも分岐でもよい。

Rで表わされるシクロアルケニル者としては、 炭素数3~12、特に5~7のものが好ましい。

Rで表わされるスルホニル番としてはアルキルスルホニル番、アサールスルホニル番等。

スルフィニル美としてはアルキルスルフィニル 当、アリールスルフィニル当等:

ホスホニル番としてはアルキルホスホニル番、 アルコキシホスホニル番、アリールオキシホスホ ニル本、アリールホスホニル基準:

アシル芸としてはアルキルカルボニル美、アリールカルボニル芸等:

カルパモイル芸としてはアルキルカルパモイル 基、アリールカルパモイル基準:

スルファモイル番としてはアルキルスルファモ

アリールオキン、ヘテロ環オキン、シロキン、ア シルオキン、カルパモイルオキン、アミノ、アル キルアミノ、イミド、クレイド、スルファモイル アミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリール オキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、 アリールオキシカルボニル、ヘテロ環チオの各番、 ならびにスピロ化合物技術、有機及化水素化合物 技術等も挙げられる。

Rで表わされるアルキル番としては、炭素放1 ~32のものが好ましく、直値でも分岐でもよい。 Rで表わされるアリール番としては、フェニル 番が好ましい。

Rで表わされるアンルアミノ書としては、アルキルカルボニルアミノ書、アリールカルボニルアミノ書、アリールカルボニルアミノ番等が挙げられる。

Rで表わぞれるスルホンアミド書としては、アルヤルスルホニルアミノ書、アリールスルホニルアミノ書、アリールスルホニルアミノ書等が挙げられる。

Rで表わるれるアルキルチオ書、アリールチオ 番におけるアルキル或分、アリール成分は上記R

イル番、アリールスルファモイル番等に

アシルオキシ苗としてはアルキルカルポニルオ キシ苗、アリールカルポニルオキシ苗等;

カルパモイルオキシ番としてはアルキルカルパ モイルオキシ番、アリールカルパモイルオキシ番

ウレイド番としてはアルキルウレイド番、アリールウレイド番等:

スルファモイルアミノ苔としてはアルキルスルファモイルアミノ苔、アリールスルファモイルアミノ苔 ***

ヘテロ政者としては5~7貝のものがほましく、 具体的には2~フリル省、2~ナエニル省、2~ ピリミジニル書、2~ペンゾナアゾリル省等;

へテロスオキシ番としては5~7 貝のヘテロスを有するものが好ましく、例えば3・4・5・8 ーテトラヒドロピラニルー2ーオキシ番、1 ーフェニルテトラゾールー5ーオキシ番等;

へテロ珠チャ芸としては、5~7月のヘテロ珠 チャ芸が好ましく、例えば2~ビリンルチャ芸、 2ーペンゾチアゾリルテオ者、2,4ージフェノ ニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキ キシー1,3,5ートリアゾールー6ーナオ芸寺; リエナルシロキシ書、ソノナルブナルシロキシ書

イミド芸としてはコハク酸イミド芸、3一ヘア グデシルコハク散イミド苦、フタルイミド苦、ゲ ルクルイミドニザ:

スピロ化会物技器として仕スピロ [3.3] へ プクンー1ーイル等;

有特及化水素化合物技術としてほピシクロ [2. 2. 1] ¬アクン-1-イル、トリンクロ {3. 3. 1. 1 ***] アカンー1ーイル、7, 7ーツ メテルーピシクロ [2. 2. 1] へアタンー1ー イル等が挙げられる。

Xの表わす発色現像主義の酸化体との反応によ り意見しうる者としては、例えばハロゲン原子 (塩素原子、臭素原子、ファ素原子等)及びアル コキシ、アリールオキシ、ヘテロಷオキシ、アシ ルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルポ

述べたものが挙げられる。

一紋式[Mー【】で汲わされるものは更に具体 的には例えば下記一般式 [M-E]~ [M-T] により走わされる。

一般式 [M-Ⅱ]

一处式【M一团】

一处式 [M-F]

一校式 [M-V]

一姓式 [M-N]

ルオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキ シロキシ昔としてはトリノテルシロキシ苗、トニュン、アルキルチオ、アリールチオ、ヘテロ双チオ、 アルキルオキシチオカルポニルチオ、アシルアミ ノ、スルホンアミド、N原子で結合した合意業へ テロ重、アルキルオキシカルポニルアミノ、アリ ールオキシカルポニルアミノ、カルボキシル、

(R」、は育記Rと問義であり、 乙、は育記2と何 悪であり、R *′及びR *′は水気原子、アリール 益、アルキル基又はヘテロ環事を表わす。)年の 各帯が挙げられるが、狂ましくはハロゲン原子、 特に塩素原子である。

又乙又は乙、により形成される合宜素複素取と しては、ピラゾール環、イミグゾール環、トリア ソール環又はテトラゾール環等が挙げられ、貧足 環が有してもよい世後帯としては貧紀尺について

[F-M] 224-

$$R : \bigvee_{N = N - N} H$$

前記一般式 [M-II] - [M-VI] に於いてR。 - R. 及びXは前記R及びXと同様である。

又、一般式 [Mーl] の中でも好ましいのは、 下記一姓式【Mー唯】で走わされるものである。

- 任式 [M-W]

式中R., X及びZ, は一姓式 [M-1] におけ るR,X及びこと同義である。

辞記一姓式 [MーII] ~ [MーVI] で扱わされ るマセンタカプラーの中で特に好ましいものはー 姓式【MーII】で走わるれるマピンタカプラーで 88.

育記複素環上の世後書R及びR」として乗るほ ましいのは、下記一姓式 [MーII] により流わる れるものである.

-姓式 [M-II]

式中RioRio及びRioはそれぞれ肯記Rと開発 である。

又、前記R。Rie及URiiの中の2つ例えば
R。とRieは結合して施和又は不逸和の職(例えばシクロアルカン、シクロアルケン、ヘテロ環)
を形成してもよく、更に放戦にRiiが結合して有 構及化水素化合物強器を排成してもよい。

一技式【M一旦】の中でも好ましいのは、

(i) R。~Riiの中の少なくとも2つがアルキル番の場合、(ii) R。~Riiの中の1つ例えばRiiが水気原子であって、他の2つR。とRiiが結合して機元炭素原子と表にシクロアルキルを形成する場合、である。

更に(i)の中でも好ましいのは、R。~Rii の中の2つがアルキル当であって、他の1つが水 . 深瓜子又はアルキル当の場合である。

又、一姓式 [M-1] における乙により形成を

H,C Cf H N N (CH,), N HSO. OC., H.

٠Z

3

れる項及び一投式(M一個)におけるで、により 形成される項が有してもよい置換器、並びに一般 式 [Mー目] ~ [Mー号]におけるR: ~ R。と しては下記一投式 [MーX]で表わされるものが 好ましい。

一姓式 [M-X]

- R'- SO:- R'

式中R! はアルキレン善を、R! はアルキル番、 シクロアルキル番叉はアリール番を扱わす。

R! で示されるアルキレン書は好ましくは直鎖部分の炭素数が2以上、より好ましくは3ないし6であり、直鎖、分岐を関わない。

RI で示されるシクロアルキル番としては5~ 「6貝のものが好ましい。

以下に本見明に係る化合物の代表的具体例を示す。

以下余白

H,C H, N, CH, N, CH, N, CH, CH, SO, C, H, T

2 1

2 2

2 3

2 5

3 5

5 2

5 3

5 4

以上の本発明に係るマゼンタカプラーの代表的 具体例の地に、本発明に係るマゼンタカプラーの 具体例としては特徴組 61-9791号明確認の第66 買~ 122頁に記載されている化合物の中でNo. 1 ~4 . 6 . 8~1 7 . 19~2 4 . 26~4 3 . 45~5 9 . 6 1~ 104 . 106~ 121 . 123~ 162 . 164~ 223で示されるマゼンタカプラーを 挙げることができる。

以下東白

前記一般式 [M-1]で表わされるマゼンタカプラー(以下、本発明のマゼンタカプラーという)はジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイフティ(Journal of the Chesical Society)、パーキン(Perkin) [(1977)、2047~2052、米国特許 3,725,067号、特別昭59-99437号、周58-42045号、周59-162548号、周59-171956号、周60-33552号、周60-43659号、周60-172982号及び周60-190779号等を参考にして当業者ならは容易に合成することができる。

本発明のマゼンタカプラーは通常ハロゲン化値 1 モル当り 1 × 1 0 ³ モル~ 1 モル、好ましくは 1 × 1 0 ³ モル~ 8 × 1 0 ° モルの範囲で用いる ことができる。

また本発明のマゼンタカプラーは他の種類のマゼンタカプラーと併用することもできる。

本発明者等は、観覚検討の結果、本発明の一般式 [M-I]で表わされるマゼンタカプラーと共に、本発明の一般式 [I]で表わされる化合物の少なくとも一つを併用した場合、本発明のマゼン

タカアラーから得られるマゼンタ色素重量の光に 対する安定性が飛起的に向上する事を見い出した のである。

以後、特にあわりのない種り本発明に係る的記一般式[I]で示される化合物は、本発明に係るマゼンタ色素面像安定化剤と称する。

本発明に係るマゼンタカプラーと併せて用いられる本発明に係るマゼンタ色素画量安定化剤はマゼンタ色素画量の光による選色防止効果を有している。

一般式【I】で表わされる化合物について説明する。

一般式〔Ⅰ〕において、R』で表わされるアルキル基は炭素数1~24の変質または分枝類のアルキル基(例えばメチル器、エチル器、イソプロピル器、ヒープチル器、2-エチルヘキシル器、ドデシル路、ヒーオクチル器、ベンジル器等)が好ましい。

R 1 で 表わされるシクロアルキル 基は炭素数 5 ~ 2 4 のシクロアルキル 基 (例えばシクロペンチ

ル基、シクロヘキシル基等)が好ましい。

R 1 で表わされるアルケニル基は炭素改3~ 2 4 のアルケニル基(例えばアリル基、2 . 4 -ペンテジエニル基等)が好ましい。

Ri で表わされるアリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

Riで表わされる複素理器としては例えばピリ ジル器、イミダゾリル器、チアゾリル器等が挙げ Cna

、Ri で表わされるアシル基としては例えばアセチル基、ペンゾイル基等が挙げられる。

R: で表わされる有機災化水素器としては例えばピシクロ[2,2,1] ヘアチル番等が挙げられる

Riで表わされるアルキルスルホニル基としては例えばドデシルスルホニル番、ヘキサデシルスルホニル番、ヘキサデシルスルホニル番等が挙げられ、アリールスルホニル番としては例えばフェニルスルホニル番等が挙げられる。

Riで表わされるこれらの名誉はさらに登挽器

R1 として好ましいものはアルキル基である。 R2 で表わされるペンゼン国に置換可能な基は 代表的なものとして、ハロゲン原子、アルキル基、 アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、 アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、ア シルアミノ基、スルホンアミド基(例えばアルキ ルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基 等)、アルコキシカルポニル基、カルバモイル基 (例えばアルキルカルバモイル基、アリールカル

スルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基(例えばアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等)、複葉環基(例えば、モルホリノ基等)、ニトロ基、シアノ基文はカルボキシル基を表わすが、これらのうちRs として好ましいものはアルキル基、アリール基である。Rs で表わされる各基はさらに置換基を有するものもまれ、置換基の例としてはものを挙げることができる。

Aにより形成される 5 ないし 8 長頃は置換器を有していてもよく、置換器の例としては的記した R: の置換器として挙げたものと関係なものを挙 げることができる。

R + I X は - O - 、 - S - 又 は - N - を表わすが、好ましくは - O - である。

8 は $0\sim3$ の整数を扱わすが、好まくは $0\sim2$ である。

■ が2以上のとき、R2 は周一であっても異な

パモイル基等)、ウレイド基(例えばアルキルウ レイド基、アリールウレイド基等)、スルカファモイル基(例えばアルキルスルファモイル基、クランスルホニル基、アリールスルホニル基、マリールスルホニル基を含む)、アルキルスルホニル基、マリールスルホニル基を受けられるが、ファルキルカラではハロゲン原子、スルホンに関係している。R2で表わされる基はさらに関係を有している。

Raはハロゲン原子、アルキル基、アルケニル 基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ 基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、 アシルアミノ基、スルホンアミド基(例えばアル キルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド 基等)、アルコキシカルボニル基、カルバモイル 猫(例えばアルキルカルバモイル基、アリールカ ルバモイル基等)、ウレイド基(例えばアルキル ウレイド基、アリールウレイド基等)、アルキル

ってもよく、 R_2 両志で理を形成してもよい。また M_1 以上のとき、 R_1 は原接する R_2 と頃を形成してもよい。

一般式 [I] で表わされる化合物の中で好ましいものは、下記一般式 [I a] で表わされるものである。

一般式[I a]

$$R_3$$
 R_2
 OR_1

式中、 R_1 、 R_2 および R_3 は前記一般式 $\{I\}$ の R_1 、 R_2 および R_3 と両観である。

以下に木発明のマゼンタ色素面を安定化剤の代表例を以下に示すが、木発明は、これらによって 服定されるものではない。



B-14

B-16

B-18

B-19

B - 20

B - 25

B-26

8 - 27

8-28

B-21

B-22

B - 23

B-24

B - 29

B - 30

B - 31

B - 32

$$B - 33$$

B - 34

B - 35

以下に本発明のマゼンタ色素面色安定化剤の代表的な合成例を示す。

合成例1(例示化合物8-29)

6 - エトキシー 2 ・ 2 ・ 4 - トリメチルー 1 ・ 2 - ジヒドロキノリン 70・4g をヨー化メチル 50・4g と混合して密栓をし6 0 でに加速し、 1・5 時間反応させる。内容物をよくつきくずし 1 0 % 苛性ソーダ水溶物を加えた後、酢酸エチル協出する。水洗して乾燥機関により淡黄色の液体を得る。 b・p・ 139~ 141℃ / 2・0mmHg。 NMR、 ! R および M ass スペクトルより例示化合物(B - 2 9)であることを確認した。

合成例2(例示化合物B-7合成)

6 - エトキシー 2 . 2 . 4 - トリメチルー 1 . 2 . 3 . 4 - テトラヒドロキノリン 4 4 g をピリジン 8 0 & に容解し、水冷下かきまぜながらトルエンスルホニルクロライド 4 0 g を摘下する。 1 時間室温でかきまぜた後 9 0 でで3 時間反応を行う。

反応使水を加えて結晶を得る。アルコール洗浄

B - 36

B - 37

B - 38

後アルコールより再結晶し、 $B.P.124 \sim 125.5 \, ag{125.5 \, ag{12$

本発明のマゼンタ色素画像安定化対の使用量は、本発明のマゼンタカプラーに対して 5~ 300モル%が好ましく、より好ましくは 1 0~ 200モル%である。

本発明のマゼンタカプラーと本発明のマゼンタ 色景画像安定化剤は同一層中で用いられるのが好ましいが、該カプラーが存在する層に関接する歴 中に該安定化剤を用いてもよい。

本発明のマゼンタカプラー、本発明のマゼンタ色素面像安定化期等の確水性化合物は、固体分数法、、ラテックス分数法、水中油海型乳化分数法等程々の方法を用いてハロゲン化値写真感光材料へ及ば水中油海型乳化分数法は、マゼンタカプラー等の確水性抵加物を通常、混点的 150で以上の高沸点有機溶媒を併応に低沸点、及び/または水溶性有機溶媒を併

用して溶解し、ゼラチン水溶液などの質水性バインダー中に非面活性剤を用いて乳化分散した後、目的とする質水性コロイド書中に重加すればよい。本発明のハロゲン化最写真感光材料においては、本発明のマゼンタ色素画像安定化剤の他に更に特質の 61-188344号明細盤の第 105~ 120質に記載されているマゼンタ色素画像安定化剤、即ち、時明細胞の一般式【X E】で表わされるフェノール

以下、本見明のマゼンタ色素面像安定化剤に併用して好ましいフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物の具体例を示す。

系化合物およびフェニルエーテル系化合物を併用

することもできる。

双锁白

PH - 1

PH - 4

CHa HaC O

CH

PH - 15

このフェノール系化合物もしくはフェニルエーテル系化合物を併用する場合は、本発明のマゼンタ色素画像安定化剤に対して 200モル%以下が好ましく、より好ましくは 140モル%以下の量で使用することである。

通量の前記フェノール系化合物及びフェニルエーテル系化合物を前記本発明のマゼンタ色素補機 安定化剤と併用した場合は、併用による相類効果が認められる場合もある。

本発明のハロゲン化盤写真感光材料は、例えば カラーのネガ及びポジフィルム、ならびにカラー 印画紙などに適用することができるが、とりわけ 直接鑑賞用に供されるカラー印画紙に適用した場 合に本発明の効果が有効に発揮される。

このカラー印画紙をはじめとする本発明のハロゲン化型写真感光材料は、単色用のものでも多色用のものでも多色用のものでも多色用のものでも良い。多色用ハロゲン化型写真感光材料の場合には、減色法色再類を行うために、通常は写真用カプラーとして、マゼンタ、イエロー、及びシアンの各カプラーを含有するハロゲン化量

以其語自

乳剤器ならびに非感光性器が支持体上に適宜の緊 数及び脂膜で積弱した構造を有しているが、 該服 数及び脂類は重点性菌、使用目的によって適宜変 更しても良い。

イエローカプラーとしては、ペンゾイルアセトアニリド系及びピパロイルアセトアニリド系化合物などを用いることができる。その具体例は米国特許 2.875,057号、同 3.265,508号、同 3.408.194号、商 3.551,155号、同 3.582,322号、周 3.725,072号、周 3.891,445号、西独特許 1.547,868号、西独出重公院 2.219,917号、周 2.261,361号、同 2.414,006号、英国特許 1.425,020号、特公昭51-10783号、特同昭47-26133号、周 48-73147号、同 51-102636号、周 50-6341号、周 50-123342号、周 50-130442号、周 51-21827号、周 50-87650号、周 52-82424号、周 52-115219号などに記載されたものである。

シアンカプラーとしては、フェノール系化合物、 ナフトール系化合物などを用いることができる。 その具体例は、米国特許 2,369,929号、同 2,434 .272号、周 2.474.293号、周 2.521.908号、周 2.895.826号、周 3.034.892号、周 3.311.476号、周 3.458.315号、周 3.476.563号、周 3.583.971号、周 3.591.383号、周 3.767.411号、周 4.004.929号、西独特許出版(OLS) 2.414.830号、周 2.454.329号、特別昭48-59838号、周51-26034号、周 48-5055号、周 51-146828号、周 52-69624号、周 52-90932号などに記載のものである。

本発明のハロゲン化量写真感光材料に用いられるハロゲン化量乳剤(以下本発明のハロゲン化量乳剤(以下本発明のハロゲン化量乳質化量、沃臭化量、沃塩化量、塩臭化量、及び塩化量等の造常のハロゲン化量乳剤に使用される任意のものを用いることが出来る。

本発明のハロゲン化機乳剤は、硫黄増感法、セレン増感法、選元増感法、黄金属増感法などにより化学増感される。

本発明のハロゲン化量乳剤は、写真素界において、増感色素として知られている色素を用いて、 所望の波長雄に光学的に増感できる。 本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、色カプリ防止剤、硬膜剤、可観剤、ポリマーラテックス、素外糖吸収剤、ホルマリンスカペンジャー、経染剤、現象促進剤、現象違延剤、蛍光増白剤、マット剤、液剤、帯電防止剤、非面低性剤等を任産に用いることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、確々ののカラー現象処理を行うことにより高量を形成することができる。

【発明の具体的効果】

本現明のマゼンタカプラーとマゼンタ色素画品 安定化用を含有するハロゲン化級写真感光材料に よれば、従来、特に光、態、態度に対し整牢度が 小さいマゼンタ色素画像の竪牢性を向上させ、具 体的には、光に対する、細色、光、熱、温度に対 する未発色部のY-スティンの発生が良好に防止 されるものである。



[発明の具体的実施例]

以下実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明の実施の態性がこれにより設定されるものではない。

実施例 1

ポリエチレンで両面ラミネートされた感支持体上に、ゼラチン(15.0mg/100cm)、下記に示すマゼンタカプラー(1)(8.0mg/100cm)を2。5ージー tertーオクチルハイドロキノン(0.8mg/100cm)と共にジプチルフタレート(5.0mg/100cm)と共にジプチルフタレート(5.0mg/100cm)に溶解しれ化分散した後、塩臭化銀乳剤(臭化銀80モル%、遠布銀量 3.8mg/100cm)と混合し速布、乾燥して試料1を得た。

上記試料1にマゼンタ色素画量安定化剤として、 比較化合物 - 1 をマゼンタカプラーと等モル成加 した試料2を得た。

上記試料1に本発明のマゼンタ画像安定化剤B - 11をカプラーと等モル最加して試料3を得た。 上記試料1のマゼンタカプラーを本発明のマゼンタカプラー例示No.9、20、46(塗布扱 量 2.3mg/100c㎡)に、それぞれ代えた以外は周 様にして試料No. 4、7、10を得た。

上記試料4、7、10において、それぞれ前記マセンタ色素画像安定化剤として比較化合物~1をカプラーと等モル最加してそれぞれ試料5、8、11を得、さらに比較化合物-1に代えて、本発明のマセンタ画像安定化剤8~11をカプラーと特モル最加してそれぞれ試料6、9、12を得た。

以下於白

上記で券た試算を常弦に使って光学機を通して 雲光後、次の工程で処理を行った。

【野豆豆豆】	热度温度	经证券目
元色菜鱼	330	39309
混白定者	330	19309
水 洗	330	3 9
R 1	50~80°	2 🕱

各処理観の成分は以下の通りである。

[兒色菜童被]

ベンジルアルコール	12 📆
ジェチレングリコール	10 12
炭 麗 カ リ ウ ム	25 g
臭化ナトリウム	0.6 g
無水亜硫酸ナトリウム	2.0 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5 g
N-エチル-N-8-メタンスルホン	
アミドエチルー3-メチルー4-	
アミノアニリン管理性	4.5 a

水を加えて1 fl とし、Na O Hにより pH 10.2

[YS]

に調整。

耐光、耐機試験後のYーステインの濃度から、耐光、耐機試験前のYーステインの濃度を差し引いた値。

第 1 表

		色茶画像	副 5	七性	Tel 8	性
試料番号	カプラー	安定化剂	現存率	YS	残存率	YS
1(比較)	比较カプラー	-	35%	0.60	88%	0.53
	(1)		l		ŀ	. 1
2 (比較)	比较カプラー	比较化合物	37	0.59	89	0.56
	(1)	- 1		1	ŀ	
3(比較)	比較カプラー	B-11	43	0.53	93	0.51
	(1)				ŧ	
4 (比 較)	9	-	22	0.06	100	0.07
5 (比 数)	9	比较化合物	60	0, 11	102	0.08
]	- 1		l	ŀ	
6(木発明)	9	8-11	74	0.05	101	0.06
7(比較)	20	-	30	0.05	102	0.06
8(比較)	20	比较化合物	69	0.08	100	0.07
	l	-1	1		ŀ	
9 (太発明)	20	8-11	77	0.05	99	0.06
10 (比 被)	46	-	15	0.08	100	0.09
11 (比較)	48	比较化合物	53	0.11	97	0.10
	ĺ	- 1	1			
12 (本発明)	46	B-11	67	0.06	100	0.08

[銀白定替被]

チオ装蔵アンモニウム	120 g
メタ蝦亜磺酸ナトリウム	15 g
無水亜硫酸ナトリウム	3 g
EDTA第2鉄アンモニウム塩	65 g
水を加えて1まとし、 0Hを 6.7~	6.8C ##

上記で処理された試料 1~10を確度計(小西六写真工業株式会社製 KD - 7 R型)を用いて設度を以下の条件で想定した。

上記各項理察試料をキセノンフェードメーターに 1 4 日間度射し、色素面像の耐光性と未発色部の Y ーステインを調べる一方、各試料を 6 0 ℃、8 0 % R H の高温、高温の雰囲気下に 1 4 日間放置し、色素画像の耐湿性と未発色部の Y ースティンを調べた、特られた結果を第1表に示す。

但し、色素画像の耐光性、耐湿性の各項目の評価は以下の通りである。

【贯存事】

初速度 1.0に対する耐光、耐湿試験後の色素機 ジーセント。

第1長から明らかなように、本発明のカンであります。本発明のカンでは、100年間では、100年間では、100年間では、100年間では、100年間で、100年間で、100年間で、100年間で、100年間で、100年間で、100年間で、100年間で、100年間では、100年間で、100年間で、100年間では、100年間では、100年間では、100年間では、100年間では、100年間で、100年間では、100年には、100年間では、100年には、

一方、本発明のカプラーと色素画像安定化剤を 用いて作製された試料 6。9。12では、光、熱、 湿度に対する耐性試験で色素画像の褐色が小さく、 また未発色部の Y ーステインもほとんど発生しないことがわかる。これは従来の 4 当最型の 3 ー ア ニリノー 5 ー ピラゾロン型カプラーと比較または 本発明の色素画像安定化剤とのいずれの組み合わ せ(試料 2、3)でも出来なかったことである。

実施例 2

カプラーとマゼンタ色景画最安定化別を第2表に示す組み合わせで、実施別1と全く同じように独布し、試料13~28を作製した。試料13~28を実施例1に配載された方法で処理した。更にこれらの試料を実施例1と問様に耐光性試験を施して第2表に示す結果を博た。

第 2 表

異なる	カプラー	ARES	前;	t 1 <u>s</u>
	,	安定化制	養存率	YS
13 (比較)	比較カプラー	8-11	45	0.56
10 (12 02)	(2)	9-11	13	V. 36
14 (比 税)	して 比較カアラー (2)	8 - 32	45	0.53
15 (比 税)。		PH- 8	60	0.55
16 (比 较)	比較カアラー (2)	PH-10	61	0.61
17 (比 税)	18	PH- 8	54	0.13
18 (比 校)	18	PH-10	56	0.14
19 (比 較)	29	PH- 8	62	0.16
20 (比 較)	29	PH-10	63	0.15
21 (本発明)	18	8-1	70	0.06
22 (本発明)	18	B - 11	74	0.06
23(本発明)	29	B - 11	73	0.05
24 (本発明)	29	B - 23	68	0.06
25 (本発明)	29	B - 32	67	0.07
28(本発明)	29	B - 11	79	0.08
		PH- 8		
27(本発明)	29	B - 11	80	0.10
ļ		PH-10		
28 (本発明)	29	8 - 11	80 .	0.10
	<u> </u>	PH-13		

(第2表において、試料26、27および28にはモル比でB-11とPH化合物を2:1の割合で用い、色素面像安定化剤の機量は他の試料に用いた色素面像安定化剤と同じモル数である。)

第2表から明らかなように、従来から用いられている、4当産型の3-アニリノー5-ピラソロン型カプラーに本発明のマゼンタ色素面盤安定化剤を併用した場合(試料13・14)及び本発明のカプラーに従来よく用いられているマゼンタ色素面を使用した場合(試料17・18・19・20)では、耐光試験での温色する。本発明のカプラーと本発明のマゼンタ色素面を使用することによりはじめて創記した改良項目をすべてを遠成できることがわかる。

また、本発明のカプラーに本発明の色素調整安定化剤及び従来の色素調整安定化剤を併用した場合(試料26、27、28)では、耐光試験での Yーステインは若干増加するが残存率においては 併用による相乗効果が明らかに置められる。

実施 例 3

ポリエチレンで両面ラミネートした様支持体上に、下記の各層を支持体側から順次連設し、多色用ハロゲン化量写真感光材料を作成し、試料29を得た。

第1四:胃感性ハロゲン化差乳剤原

イエローカアラーとしてαーピパロイルーαー(2・4ージオキソー1ーペンジルイミダソリジンー3ーイル)ー2ークロロー5ー[アー(2・4ージー (ーアミルフェノキシ) アチルアミド]アセトアニリドを 6.8mg/100cg、青感性塩臭化銀乳剤(臭化繊85モル%含有)を盛に換算して3.2mg/100cg、カープチルフタレートを 3.5mg/100cg の途布付量となるように遊散した。

第2章:中雪屋

2.5-ジーt ーオクチルハイドロキノンを 0.5mg/100cg、ジーアチルフタレートを 0.5mg/100cg 及びゼラチンを 9.0mg/100cg となるほに塗設した。

第3番: 通感性ハロゲン化量乳剤量

的記マゼンタカアラー併示N 0.25 を 3.5mg/100cg、地域性温臭化最乳期(臭化脂80モル%含有)を通に換算して 2.5mg/100cg、ジアチルフタレートを 3.0mg/100cg、及びゼラチンを12.0mg/100cgとなる様に独設した。

第4章:中国署

常外値吸収制の2-(2-ヒドロキシ-3sec - アチル-5-t - アチルフェニル) ペンゾ トリアソールを 2.5mg/100cg、ジーアチルフタ レートを 3.0mg/100cg、2,5-ジーt - オク チルハイドロキノンを 0.5mg/100cg 及びゼラチ ン12.0mg/100cg となる様に強致した。

第5層:表感性ハロゲン化級乳剤層

シアンカアラーとして 2 - 【α - 【2 . 4 - ジー t - ペンチルフェノキシ) アタンアミド] - 4 . 6 - ジクロロー 5 - エチルフェノールを 4.2mg/100cg、未感性塩臭化腫乳剤(臭化腫8 0 モル%含有)を銀に換算して 3.0mg/100cg、トリクレジルフェスフェートを 3.5mg/100cg 及びゼラチ

この結果から、本発明の色素画を安定化剤は、 木発明のマゼンタカプラーの色素画を安定化化で有 勢であり、その結果は最加風を増す程大きくなる。 さらに、本茂明の試料ではマゼンタ色素の褐色が 極めて小さく、全体のカラー写真感光材料として のイエロー、シアンのカプラーとでカラーパラン スが良く、色再現性の極めて良好なものであるこ とがわかる。

また、試料31における本種明の色素画像安定 用B-1をB-2、B-4、B-5、B-7、 B-10、B-12、B-15、B-18、B-23、B-24、B-35にそれぞれ難きかえて 四様に試験した結果、いずれの試料もマゼンタ色 果の種色が組めて小さく全体のカラー写真材料と してのカラーパランスが良く、色再類性が良好で あり、本種明の色素画像安定類が有効に作用して いることがわかった。

ンを11.5mg/100cmとなる様に建設した。

新名書:中間線 第名器と同じ。 第7線:保護線

セラチンを 8.0mg/100cm となる様に建設した。 上記試料29において、第3層に本発明のマゼンタ色素面像安定化剤を第3表に示すような割合で銀加し、超層試料30~38を作成し、実施例1と同様に電光し、処理した後、耐光試験(キセノンフェードメータに20日間照射した)を行った。結果を併せて第3表に示した。

第 3 表

-	色素画像	抵加益	マゼンタ色素
試料番号	安定化解	モル%/カプラー	百量耐光預存率
29 (比较)	-	-	21%
30 (本発明)	B- 1	SO	48
31 (本発明)	8-1	100	65
32(本発明)	8-1	159	79
33 (本発明)	B-11	50	52
34(本発明)	B-11	100	67
35 (本発明)	B-11	150	82
38 (本発明)	B-23	50	47
37 (本発明)	B-23	100	64
38 (本発明)	B-23	150	77